

明 細 書

燃料電池およびその製造方法

5 <技術分野>

本発明は燃料電池およびその製造方法に関する。

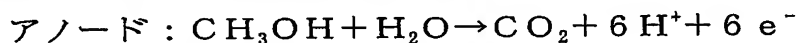
<背景技術>

燃料電池は、発電効率が高かつ環境特性に優れているため、近年、社会的に
10 大きな課題となっている環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できる次世代の
発電装置として注目されている。

燃料電池は、一般に電解質の種類によりいくつかのタイプに分類されるが、こ
の中でも液体燃料であるメタノールを電池に直接供給し、電気化学反応を起こす
ことで改質器を用いることなく駆動することのできる直接メタノール形電池（以
15 下、DMFCと略称する）が注目されている。

DMFCは高エネルギー密度を有する液体燃料を使用することができ、改質器
を必要としないためシステムをコンパクトにすることができる。このためリチウ
ムイオン電池に変わる携帯機器用ポータブル電源として特に注目されている。

DMFC内では以下に示す電気化学反応に従ってアノードでメタノールが直接
20 反応しカソードで水を生成する。



ここで、プロトン伝導性膜は、アノードで生じたプロトンのカソード側に伝え
る役目を持つ。プロトンの移動は、電子の流れと協奏的に起こるものである。D
25 MFCにおいて、高出力すなわち高電流密度を得るためには、十分な量のプロト
ン伝導を、高速に行う必要がある。従って、プロトン伝導性膜の性能はDMFC
の性能を大きく左右することになる。また、プロトン伝導性膜は、プロトン伝
導するだけでなく、アノードとカソードの電氣的絶縁と、アノード側に供給さ
れる燃料がカソード側に漏れないようにするための燃料バリアとの2つの役割を
30 持つ。

従来、高機能のプロトン伝導性膜としてパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマ（ナフィオン（N a f i o n : 登録商標））などのフッ素系樹脂が用いられている（特許文献 1）。

5 これらのプロトン伝導性膜においては、スルホン酸基がいくつか凝集し、逆ミセル構造をとるものであるため、図 8 に、作動前と作動中のパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの構造を模式的に示すように、膨潤しやすく、メタノールのクロスオーバーを生じ易いという問題がある。すなわちパーフルオロ鎖 1 0 1 に接続されたスルホン酸基 1 0 2 で構成される逆ミセル構造部分にプロトン伝導路 1 0 3 が形成される。

10 これらフッ素系樹脂膜は、図 8 の左側部分と右側部分との比較で明らかなように、膨潤によってメタノールのクロスオーバーを生じ易くなり、膜中のプロトン伝導構造も変化し、メタノールを十分に利用することができず、安定的な電極反応を生起することができず、発電効率が十分でないという問題があった。

また膨潤を繰り返すことにより、機械的強度の低下を生じ易いという問題もあった。

（特許文献 1） 特開平 7 - 9 0 1 1 1 号公報

< 発明の開示 >

本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、機械的強度が高く、長期にわたって安定で高効率の燃料電池を提供することを目的とする。

20 また本発明は、製造が容易な燃料電池を提供する。

そこで本発明の燃料電池は、基体としての多孔質導電体と、前記多孔質導電体上に形成され、少なくとも一部に酸基の結合された金属-酸素骨格を持つ架橋構造体を主成分とし、空孔が周期的に配列されたメソポーラス薄膜からなるプロトン伝導性膜と、前記プロトン伝導性膜上に形成された多孔質導電体層とを含む。

25 この構成により、プロトン伝導性膜が強固な金属-酸素骨格をもつ架橋構造体で構成されているため、骨格構造自体が強固であり、膨潤することなく、空孔径を一定に維持することができ、メタノールのクロスオーバーを低減し、信頼性の高い燃料電池を提供することができる。また、基体としての多孔質導電体およびプロトン伝導性膜上に形成される多孔質導電体層は電極の役割を果たすが、接合

30 ではなく、成膜プロセスにより一体形成することができるため、実装が容易でか

つ密着性に優れたものとなる。

また本発明は、上記燃料電池において、前記架橋構造体は、シリコン-酸素結合で構成することにより、より強固な骨格構造を得ることができ、信頼性のより高い構造を得ることができる。

- 5 また、本発明は、上記燃料電池において、前記メソポーラス薄膜を膜厚 10 μ m以下とすることにより、プロトン伝導距離を短くすることが出来実質的にプロトン伝導量の増大をはかることができ、高効率の燃料電池を得ることができる。

また本発明の燃料電池は、上記燃料電池において、前記多孔質導電体は、シリコンの陽極酸化によって形成されたシリコン多孔質層で構成されるものを含む。

- 10 この構成により、通常のシリコンプロセスを使用して容易に形成可能である。

また本発明は、上記燃料電池において空孔内に酸基が結合される。

これにより、よりプロトン伝導性をたかめ、出力特性の優れた燃料電池を提供することが可能となる。

- 15 本発明は、少なくとも表面が多孔質導電体である基体を形成する工程と、前記多孔質導電体表面に少なくとも一部に酸基の結合された無機系骨格を持つ架橋構造体を主成分とし、空孔が周期的に配列されたメソポーラス薄膜からなるプロトン伝導性膜を形成する工程と、前記プロトン伝導性膜上に多孔質導電体層を形成する工程とを含む。

- 20 この方法により、通常の半導体プロセスで容易に作業性よく信頼性の高い燃料電池を形成することができる。

本発明は、上記燃料電池の製造方法において、前記基体を形成する工程は、シリコン基板表面を陽極酸化することによりシリコン多孔質層を形成する工程を含む。

- 25 この構成により、シリコン多孔質層側はメタノールが透過する構造になるため燃料透過の良好な電極を通常のシリコンプロセスで形成することができる。

また本発明は、上記燃料電池の製造方法において、陽極酸化に先立ち、前記燃料電池形成領域を選択的にエッチングし、所望の厚さとなるようにしている。

- 30 この構成により、膜厚全体わたって良好に陽極酸化を行うことのできる程度の厚さまで肉薄化することができ、ばらつきのない多孔質層を形成することができるとともに、陽極酸化工程がより短時間ですむ。また、厚さはエッチング条件で

決まり厚さおよび膜質の揃ったシリコン多孔質層からなる電極を作業性よく形成することができる。

また、本発明は、上記燃料電池の製造方法において、前記シリコン多孔質層を形成する工程後、前記シリコン多孔質層に到達するように、前記シリコン基板の

5 裏面側からエッチングし、薄膜化する工程とを含む。

この構成により、陽極酸化後、肉薄化を行うため、十分に酸化されずに残った部分あるいはダメージを受けた表面はエッチング除去すればよく、信頼性の高いシリコン多孔質層からなる電極を作業性よく形成することができる。

また、本発明は、前記燃料電池の製造方法において、空孔内に酸基を導入する
10 工程を含む。

この方法によれば、スルホン酸などの酸化性雰囲気シリコン-酸素構造体を曝すことにより作業性よく導入することが可能となる。

また、本発明は、前記燃料電池の製造方法において前記架橋構造体表面に触媒粒子を導入する工程を含む。

15 この方法によれば、架橋構造体表面に触媒粒子を安定して担持することができる。

また本発明は、前記燃料電池の製造方法において、前記シリコン多孔質層表面に第1の触媒層を形成する工程と、前記触媒層表面に、無機系骨格をもつ架橋構造体を含み、空孔が周期的に配列され、酸基が結合されたメソポーラス薄膜から
20 なるプロトン伝導性膜を形成する工程と、前記プロトン伝導性膜上に第2の触媒層を形成する工程とを具備したことを特徴とする。

この方法により、容易に作業性よく燃料電池を形成することが可能となる。

また、前記多孔質導電体を多孔質カーボンで構成することにより、良好な導電性を具備し、酸素-シリコン架橋構造体との密着性も良好である。

25 さらにまた、本発明ではプロトン伝導性膜の形成工程が、水とエタノールと塩酸と界面活性剤と、TEOSとを含む前駆体溶液を調製する工程と、前記前駆体溶液を基体に塗布する工程と、前記界面活性剤を除去しシリコン-酸素骨格を持つ架橋構造体を形成する工程と、前記架橋構造体をシリル化し、シリコン-酸素骨格にメルカプト基をもつ架橋構造体を形成する工程と、前記架橋構造体のメル
30 カプト基を酸化し、スルホン酸基を持つ架橋構造体を形成する工程とを含むよう

にしてもよい。

この方法により、前駆体溶液の組成比や、シリル化、酸化の条件を制御することにより、空孔率をはじめプロトン伝導路の形成を制御することができる。これにより、メタノールとプロトンの透過性を制御することが可能となる。

- 5 また界面活性剤を除去するに先立ち、MPTMS蒸気にさらし、シリル化する工程を含むようにしてもよい。

これにより、マイクロポアにも酸基を導入することができ、プロトン伝導性の高いプロトン伝導性膜を形成することができる。

- 10 また、界面活性剤を除去する工程は酸で界面活性剤を抽出する工程を含むようにしてもよい。

これにより、高温工程を経ることなく界面活性剤を抽出することが可能となるため、シリル化工程で導入された酸基の脱離なしに界面活性剤の抽出を行うことができる。

- 15 また本発明は、前記界面活性剤を除去する工程が焼成工程を含むようにしてもよい。

焼成によって界面活性剤は良好に除去され、ケイ素－酸素骨格を含む架橋構造体を形成することができる。

- 20 また本発明は、シリル化工程を、メルカプトプロピルトリメトキシシラン（MPTMS）蒸気にさらす工程とすることにより、メルカプト基の結合された架橋構造体を容易に形成することができる。

また、基体に前駆体溶液を供給する工程が、基体を前記前駆体溶液に浸せきし、所望の速度で引き上げる工程を含むようにしてもよい。

また望ましくは、前記供給する工程が、前記前駆体溶液を基体上に順次繰返し塗布する工程を含むようにしてもよい。

- 25 更に望ましくは、前記供給する工程が、前記前駆体溶液を基体上に滴下し、前記基板を回転させる回転塗布工程を含むようにしてもよい。

上記方法によれば、膜厚や空孔径を調整することにより、容易にメタノール透過抑止性およびプロトン伝導性を調整可能であり、高品質の燃料電池を生産性よく形成することが可能となる。

- 30 また本発明の方法では、シリカ誘導体を選択することにより、さらなる空孔度

の調整を図ることが可能となる。

以上説明してきたように、本発明によれば、強固な金属－酸素骨格をもつ架橋構造体で構成されプロトン伝導性膜を有する燃料電池のMEAが一体的に形成されるため、安定で機械的強度が高く、高効率の燃料電池を提供することが可能となる。

また本発明は、通常の半導体プロセスで容易に作業性よく燃料電池を提供することが可能となる。

<図面の簡単な説明>

図 1 は、本発明の実施の形態の方法で形成した燃料電池のプロトン伝導性膜の構造を示す模式図である。

図 2 は、同プロトン伝導性膜の要部拡大説明図である。

図 3 は、本発明の実施の形態 1 におけるプロトン伝導性膜を用いた燃料電池の製造工程を示す図である。

図 4 は、本発明の実施の形態 1 におけるプロトン伝導性膜の形成工程を示すフローチャートである。

図 5 は、本発明の実施の形態 1 における電気泳動法を示す構造説明図である。

図 6 は、本発明の実施の形態 2 のプロトン伝導性膜の形成工程を示すフローチャートである。

図 7 は、本発明の実施の形態 3 におけるプロトン伝導性膜を用いた燃料電池の製造工程を示す図である。

図 8 は、従来例のプロトン伝導性膜の膨潤を示す図である。

なお、図中の符号 1 はパーフルオロ基、2 はスルホン酸基、3 はプロトン伝導路である。

<発明を実施するための最良の形態>

本発明に係る燃料電池の一実施の形態を図面を参照しつつ詳細に説明する。

実施の形態 1

本実施の形態の燃料電池で用いられるプロトン伝導性膜は、図 1 に模式図を示

すように、少なくとも一部に酸基の結合された金属－酸素骨格を持つ架橋構造体を主成分とし、円柱状の空孔が膜の厚さ方向に沿って配列され、プロトン伝導路3を構成するメゾポーラス薄膜で構成されたことを特徴とする。

図2は図1の要部拡大図であり、プロトン伝導路3となる円柱状の空孔内にスルホン酸基が導入されており、プロトン伝導性を高めている。

次にこの燃料電池の電極－電解質接合体(MEA)を形成する方法について説明する。

図3(a)乃至(g)はその工程説明図、図4はプロトン伝導性膜を形成する工程のフローチャートである。

10 まず、図3(a)に示すように、比抵抗 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^3$ の(100)面を主表面とするn型シリコン基板11を用意する。

続いて、図3(b)に示すように、このシリコン基板11の裏面側にセル形成領域に開口を有するレジストパターンを形成し、83℃のTMAH溶液を用いた異方性エッチングにより所望の深さまでエッチングし、肉薄部を形成するための開口12を形成する。

この後、図3(c)に示すように、シリコンの陽極酸化を行い肉薄部となったシリコン基板11の全体を細孔径10nm～5μmの多孔質シリコン13とする。

さらに、この多孔質シリコン13上に、シリコン基板表面に垂直となるように円柱状の空孔が周期的に配列されたメゾポーラスシリカ薄膜(プロトン伝導性膜)を形成する。

すなわち、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(C16TAB: $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}$)と、シリカ誘導体としてTEOS(テトラエトキシシラン)と、酸触媒としての塩酸(HCl)とを、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Et-OH}$ (水-アルコール)混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体(プレカーサー)溶液を調整する。この前駆体溶液の仕込みのモル比を、 $\text{H}_2\text{O}:\text{Et-OH}:\text{HCl}:\text{C16TAB}:\text{TEOS}=100:76:5:0.5:3$ として混合し、この混合溶液を図3(b)に示すように多孔質シリコン13の形成されたシリコン基板表面にスピナを用いて塗布し(図4ステップ101)、90℃で5分乾燥する(図4ステップ102)ことによりシリカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて(予備架橋工程)、界面活性剤の周期的な自己凝集体を形成

する。

この自己凝集体は $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br$ を1分子とする複数の分子が凝集してなる棒状のミセル構造体を形成し、高濃度化により凝集度が高められるにつれてメチル基の脱落した部分が空洞化し、空孔が配向してなる架橋構造体が形成される。

5 そして、水洗、乾燥を行った後、 500°C の窒素雰囲気中で6時間加熱・焼成し（図4ステップ103）、鋳型の界面活性剤を完全に熱分解除去して純粋なメゾポーラスシリカ薄膜を形成する。そして 180°C のMP TMS蒸気で4時間処理し（図4ステップ104）、メルカプト基を結合せしめられたシリコンー酸素架橋構造体を形成する。こののち30%の過酸化水素中で30分の熱処理を行い（図4ステップ105）乾燥する（図4ステップ106）。

このようにして、図3（d）に示すようにプロトン伝導性膜14が形成される。このプロトン伝導性膜は、膜の厚さ方向に沿って円柱状の空孔が配列された構造を形成している。

15 図2はこの状態での断面状態を示す構造説明図である。この図からあきらかに空孔が円柱状に形成され、かつ多数の空孔を含む骨格構造を有するポーラスな薄膜が形成されていることがわかる。

こののち、白金担持カーボン、5質量%のナフィオン（登録商標）溶液、エタノールを混合し超音波で分散し懸濁液Aを作成した。上記多孔質シリコン13の裏面側にこの懸濁液を接触させて、他方の側に0.1M過塩素酸水溶液Bを配し電圧を印加し、図5に示すように電気泳動法により触媒層15を形成する。このとき懸濁液中において、ナフィオン（登録商標）は多孔質シリコン13表面に付着し分散剤として働き、白金を含む触媒層15が形成される。

25 さらに、図3（e）に示すように、前記プロトン伝導性膜14の表面側にも同様に触媒層16を形成する。

そして、図3（f）に示すように、電極層17を形成する。

このようにしてMEAが形成される。このMEAに拡散電極（図示しない）を装着しDMFC形燃料電池が形成される。

この構造では、プロトン伝導性膜が円柱状の空孔が規則的に配列されたシリコンー酸素架橋構造体で構成されているため、機械的強度が高く、膨潤を生じるこ

ともない。また、膨潤を生じないため、メタノールクロスオーバーもほとんどなく高効率で信頼性の高いものとなる。

なお焼結に先立ちTEOS蒸気処理を行い、焼成時の体積収縮を低減しシリカ骨格を強固にすることにより、より機械的強度の向上をはかることができる。

- 5 また、前記実施の形態では、シリコン-酸素結合を含む架橋構造体を主成分とする無機構造体でプロトン伝導性膜を構成したが、シリコン-酸素骨格中に有機基を含む有機-無機ハイブリッド構造の架橋構造体を用いても良い。

- 10 また、このまま裏面側をガラス基板などで被覆し、燃料流路を形成すると共に、表面側の電極層17の表面に金属電極を形成することにより、燃料電池モジュールを構成することも可能である。

- 15 また、前記実施の形態では、MEAのみをシリコンプロセスで形成したが、燃料流路を構成する溝を含めて、一連のシリコンプロセスによってウェハレベルで形成し、図3(f)の裏面側をガラス基板などで覆い、燃料流路とするとともに、表面側の電極層17の表面に金属電極を形成した後、ダイシングにより個々のセルに分割形成することも可能である。

このようにして容易に燃料電池モジュールを形成することが可能となる。

実施の形態2

- 20 なお、前記実施の形態1では、焼成後にシリル化を行ったが、本実施の形態では、図6にフローチャートを示すように、焼結による界面活性剤の抽出に先立ち、シリル化を行いシリコン-酸素骨格中にも酸基（メルカプト基）を導入し、この後塩酸で界面活性剤を抽出するようにしたことを特徴とするものである。

- 25 図6にフローチャートを示すように、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド（C16TAB： $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br$ ）と、シリカ誘導体としてTEOS（テトラエトキシシラン）と、酸触媒としての塩酸（HCl）とを、 $H_2O/Et-OH$ （水-アルコール）混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体（プレカーサー）溶液を調整する。この前駆体溶液の仕込みのモル比を、 $H_2O:Et-OH:HCl:C16TAB:TEOS=100:76:5:0.5:3$ として混合し、この混合溶液を図3(b)に示すように多孔質シリコン13の形成されたシリコン基板表面にスピナを用いて塗布し（図6
- 30 ステップ201）、90℃で5分乾燥する（図6ステップ202）ことによりシ

リカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて（予備架橋工程）、界面活性剤の周期的な自己凝集体を形成する。

この自己凝集体は $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br$ を1分子とする複数の分子が凝集してなる棒状のミセル構造体を形成し、高濃度化により凝集度が高められるにつれてメチル基の脱落した部分が空洞化し、空孔が配向してなる架橋構造体が形成される。

そして、MPTMS蒸気にさらし、シリコン-酸素骨格中にも酸基を導入し（図6ステップ203）、水洗、乾燥を行った後、塩酸で界面活性剤を抽出し（図6ステップ204）、鋳型の界面活性剤を完全に分解除去して純粋なメソポーラスシリカ薄膜を形成する。

そして再度 $180^\circ C$ のMPTMS蒸気で4時間処理し（図6ステップ205）、メルカプト基を結合せしめられたシリコン-酸素架橋構造体を形成する。このうち30%の過酸化水素中で30分の熱処理を行い（図6ステップ206）乾燥する（図6ステップ207）。

この方法により、前記実施の形態1の効果に加え、界面活性剤の除去に先立ち酸基を導入することにより、より、酸基を多く含有するようにすることができ、反応性の高いプロトン伝導性膜を得ることができる。

なお、前駆体溶液の組成については、前記実施の形態の組成に限定されことなく、溶媒を100として、界面活性剤0.01から0.1、シリカ誘導体0.01から0.5、酸触媒0から5とするのが望ましい。かかる構成の前駆体溶液を用いることにより、筒状の空孔を有する膜を形成することが可能となる。

また、前記実施の形態では、界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド（CTAB： $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br$ ）を用いたが、これに限定されことなく、非イオン型のプルオニック $HO-CH_2CH(CH_3)O)_y-CH_2CH_2O)_x-H$ など他の界面活性剤を用いてもよいことは言うまでもない。

ただし、触媒として Na イオンなどのアルカリイオンを用いると半導体材料としては、劣化の原因となるため、陽イオン型の界面活性剤を用い、触媒としては酸触媒を用いるのが望ましい。酸触媒としては、 HCl の他、硝酸（ HNO_3 ）、硫酸（ H_2SO_4 ）、燐酸（ H_3PO_4 ）、 H_4SO_4 等を用いてもよい。

またシリカ誘導体としては、ハイドロジェンシロセスコクサン（H S Q : Hydrogen silosesquioxane）やメチルシルセスキオキサン（M S Q : Methyl silsesquioxane）に限定されることなく、4員環以上のシロキサン骨格を有する材料であればよい。

5 また溶媒としては水H₂O/アルコール混合溶媒を用いたが、水のみでもよい。

さらにまた、焼成雰囲気としては窒素雰囲気を用いたが、減圧下でもよく、大気中でもよい。望ましくは窒素と水素の混合ガスからなるフォーミングガスを用いることにより、耐湿性が向上し、リーク電流の低減を図ることが可能となる。

また、界面活性剤、シリカ誘導体、酸触媒、溶媒の混合比については適宜変更
10 可能である。

さらに、予備重合工程は、30から150℃で1時間乃至120時間保持するようにしたが、望ましくは、60から120℃、更に望ましくは90℃とする。

また、焼成工程は、500℃6時間としたが、250℃から500℃で1乃至8時間程度としてもよい。望ましくは350℃から450℃6時間程度とする。

15 なお同じ処理をしても界面活性剤があるときとないときとでは結果が異なる。つまりMP TMS処理を界面活性剤の除去に先立ちおこなう工程（ステップ203）ではマイクロポア（孔）に界面活性剤が存在するのでシリル化剤はシリカ内部に浸透し、修飾する。一方界面活性剤除去後のMP TMS処理工程（ステップ205）ではシリル化剤は孔を拡散し細孔表面を修飾する。）

20 実施の形態3

なお、前記実施の形態1では、触媒層の形成を電気泳動法により、行ったが、本実施の形態では、図7（a）乃至（g）に工程図を示すように、めっきにより、行っても良い。

図7（a）乃至（c）に示すように、シリコン基板11を肉薄化して多孔質シリコン13を形成する工程までは前記実施の形態1と同様に処理する。
25

この後、図7（d）に示すように、多孔質シリコン13上に、めっき法により白金を含む金属からなる触媒層25を形成する。

この後、図7（e）に示すように、前記実施の形態1と同様にして、シリコン基板表面に垂直となるように円柱状の空孔が周期的に配列されたメゾポーラスシリカ薄膜（プロトン伝導性膜）24を形成する。
30

さらにこの後、図 7 (f) に示すように、プロトン伝導性膜 24 上に、めっき法により白金を含む金属からなる触媒層 26 を形成する。

この触媒層の上層に図 7 (g) に示すように、カーボン粒子を含むペーストを塗布し、焼成することにより電極層 27 を形成する。

5 このようにしてMEAが形成される。

実施の形態 4

なお、前記実施の形態 1 では、メゾポーラスシリカ薄膜の形成は、スピコート法によって形成したが、スピコート法に限定されることなく、浸漬法を用いてもよい。

10 すなわち、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB : $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br$) と、シリカ誘導体としてハイドロジェンシロセスコクサン (HSQ : Hydrogen silsesquioxane) と、酸触媒としての塩酸 (HCl) とを、 H_2O /アルコール混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体 (プレカーサー) 溶液を調整する。この前駆体溶液の仕込みのモル比は、溶媒を 100 として、界面活性剤 0.5、シリカ誘導体 0.01、酸触媒 2 と
15 して混合し、この混合溶液内に多孔質シリコン層 13 の形成されたシリコン基板 11 を浸漬し、混合容器を密閉したのち、30 から 150℃ で 1 時間乃至 120 時間保持することによりシリカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて (予備架橋工程)、界面活性剤の周期的な自己凝集体を形成する。

20 この自己凝集体は $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br$ を 1 分子とする複数の分子が凝集してなる球状のミセル構造体を形成し、高濃度化により凝集度が高められるにつれてメチル基の脱落した部分が空洞化し、空孔が配向してなる架橋構造体が形成される。

25 そして基板を引き上げ、水洗、乾燥を行った後、400℃の窒素雰囲気中で 3 時間加熱・焼成し、鋳型の界面活性剤を完全に熱分解除去して純粋なメゾポーラスシリカ薄膜を形成する。

実施の形態 5

30 なお、前記実施の形態 1 では、メゾポーラスシリカ薄膜の形成は、スピコート法によって形成したが、スピコート法に限定されることなく、ディップコート法を用いてもよい。

すなわち、調整された前駆体溶液の液面に対して基板を垂直に 1 mm/s 乃至 10 mm/s の速度で下降させて溶液中に沈め、1 秒間乃至 1 時間静置する。

そして所望の時間経過後再び、基板を垂直に 1 mm/s 乃至 10 mm/s の速度で上昇させて溶液から取り出す。

- 5 そして最後に、前記第 1 の実施の形態と同様に、焼成することにより、界面活性剤を完全に熱分解、除去して純粋なデュアルポーラスシリカ薄膜を形成する。

また本発明の実施の形態では、円柱状の空孔が周期的に配列されたメソポーラス薄膜を用いたが、空孔の径、配列については前記実施の形態に限定されることなく変更可能である。

- 10 その他触媒としては C 1 6 T A B のほか B r i j 3 0 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$) 等も適用可能である。

また界面活性剤をプルオニック (P l u r o n i c F 1 2 7 : 商標) とすることにより 3 次元細孔構造の薄膜を形成することも可能である。

- 15 また、前記実施の形態ではシリコン-酸素結合を持つ架橋構造体について説明したが、この他チタン-酸素架橋構造体などの金属-酸素架橋構造体を含むものも適用可能である。

さらにまた、シリコン-酸素架橋構造体に結合され、プロトン伝導を担う酸基としては、スルホン酸の他、リン酸 (H_3PO_4)、過塩素酸 (HClO_4) を用いても良い。

20

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

- 25 本出願は、2003 年 9 月 12 日出願の日本特許出願 No.2003-320968、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

以上説明してきたように、本発明は、DMFC 形燃料電池への適用に有効であ

り、携帯電話、ノートパソコンなどの小型機器用の電源として有効利用が可能である。

請 求 の 範 囲

1. 基体としての多孔質導電体と、前記多孔質導電体上に形成され、少なくとも一部に酸基の結合された金属－酸素骨格をもつ架橋構造体を主成分とし、空孔が周期的に配列されたメソポーラス薄膜からなるプロトン伝導性膜と、
5 前記プロトン伝導性膜上に形成された多孔質導電体層とを含む燃料電池。
2. 請求の範囲第 1 項に記載の燃料電池であって、
前記架橋構造体は、シリコン－酸素結合で構成された燃料電池。
- 10 3. 請求の範囲第 1 項または第 2 項のいずれかに記載の燃料電池であって、
前記メソポーラス薄膜は膜厚 10 μm 以下であることを特徴とする燃料電池。
4. 請求の範囲第 1 項乃至第 3 項のいずれかに記載の燃料電池であって、
15 前記多孔質導電体は、シリコンの陽極酸化によって形成されたシリコン多孔質層である燃料電池。
5. 少なくとも表面が多孔質導電体である基体を形成する工程と、
前記多孔質導電体表面に少なくとも一部に酸基の結合された金属－酸素骨格を持つ架橋構造体を主成分とし、空孔が周期的に配列されたメソポーラス薄膜からなるプロトン伝導性膜を形成する工程と、
20 前記プロトン伝導性膜上に多孔質導電体層を形成する工程とを含む燃料電池の製造方法。
- 25 6. 請求の範囲第 5 項に記載の燃料電池の製造方法であって、
前記基体を形成する工程は、シリコン基板表面に陽極酸化を施すことによりシリコン多孔質層を形成する工程を含む燃料電池の製造方法。
7. 請求の範囲第 6 項に記載の燃料電池の製造方法であって、
30 前記陽極酸化に先立ち、前記燃料電池形成領域を選択的にエッチングし、所望

の厚さとなるようにした燃料電池の製造方法。

8. 請求の範囲第6項に記載の燃料電池の製造方法であって、

前記シリコン多孔質層を形成する工程後、前記シリコン多孔質層に到達するよ

5 うに、前記シリコン基板の裏面側からエッチングし、薄膜化する工程とを含む燃料電池の製造方法。

図 1

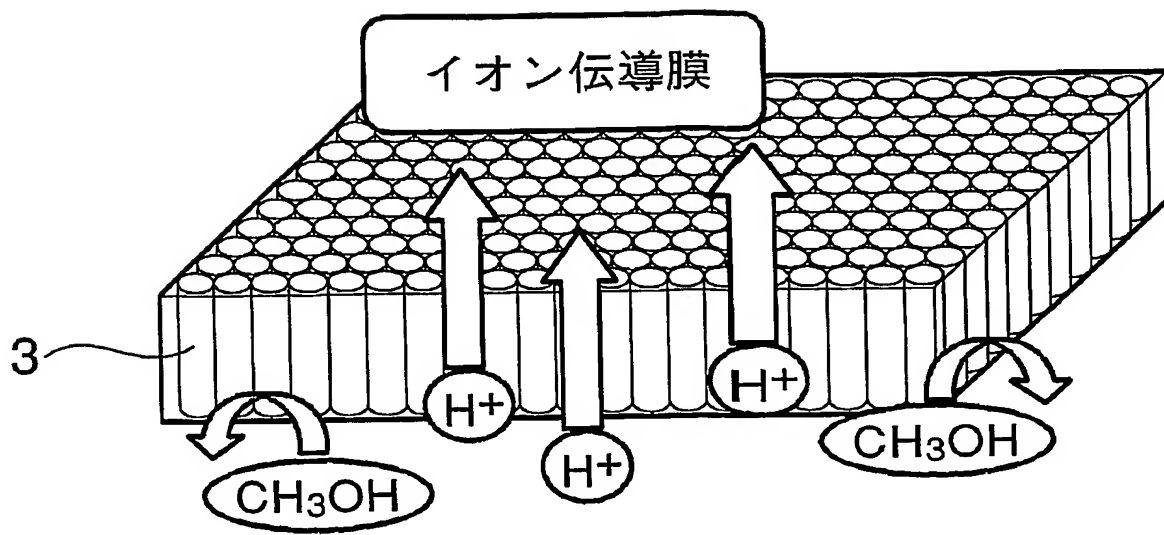


図 2

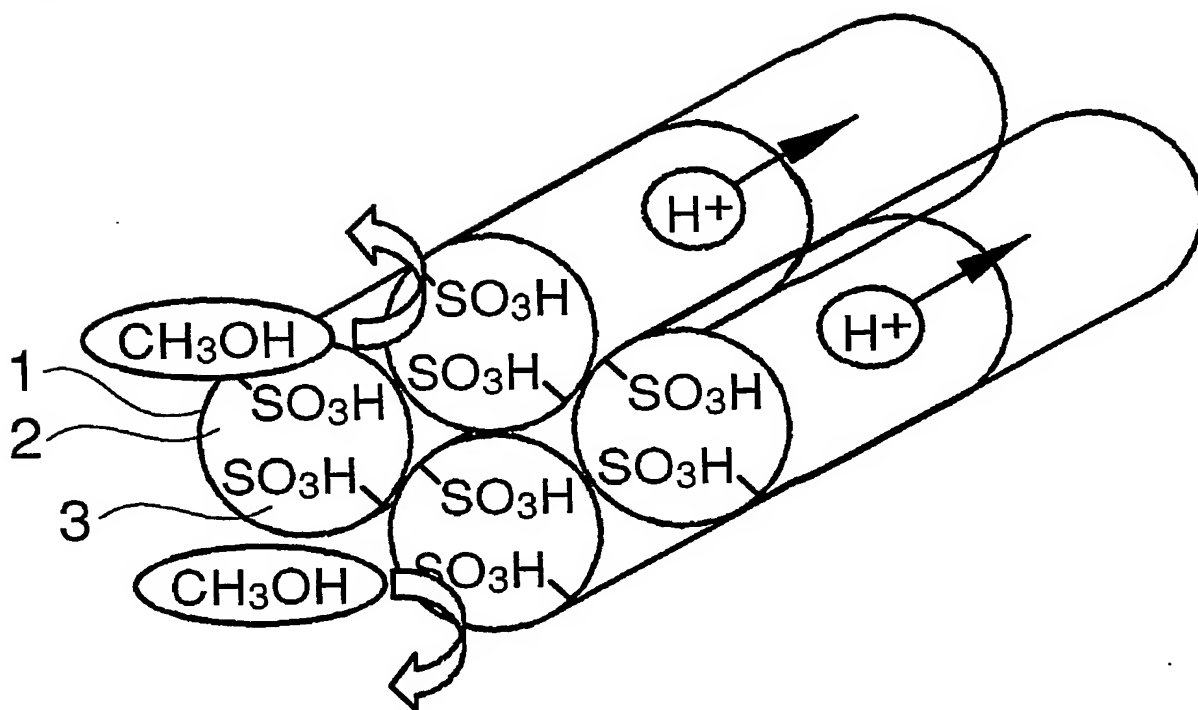


図 3

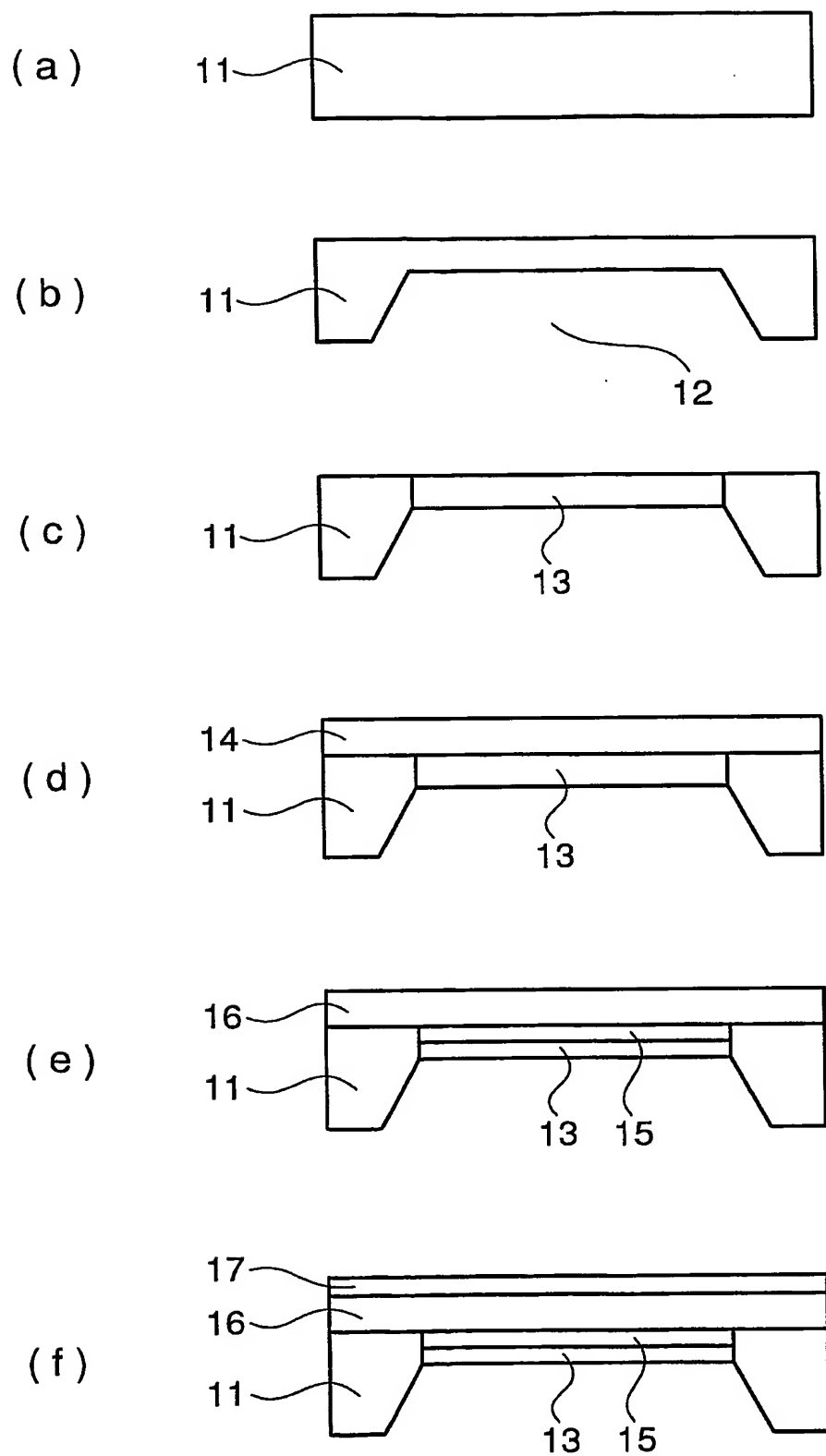


図 4

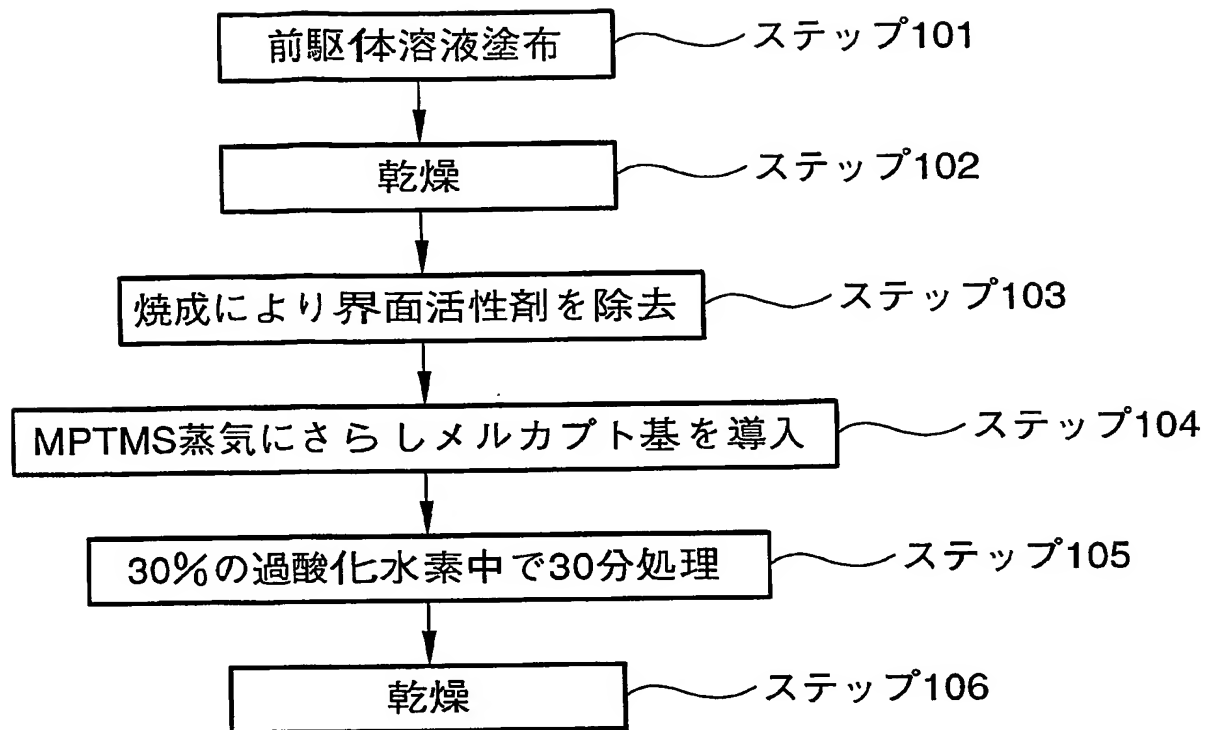


図 5

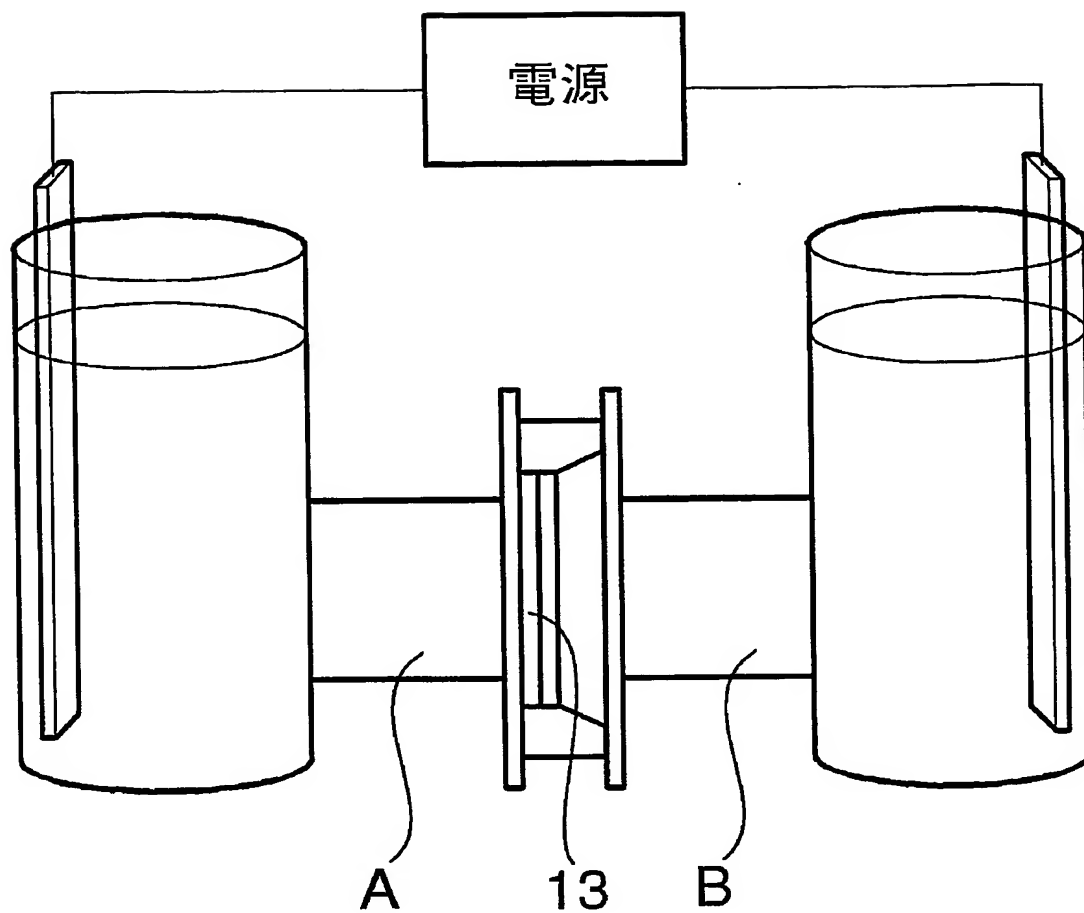


図 6

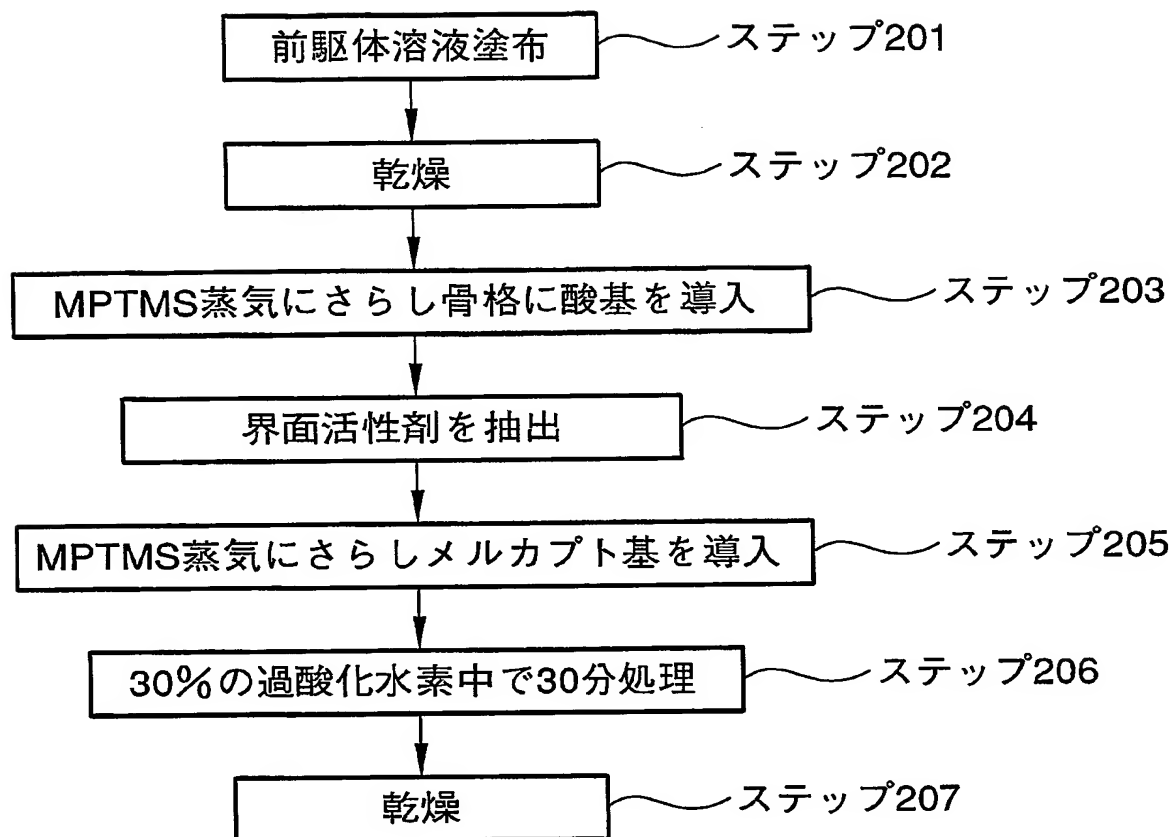


図 7

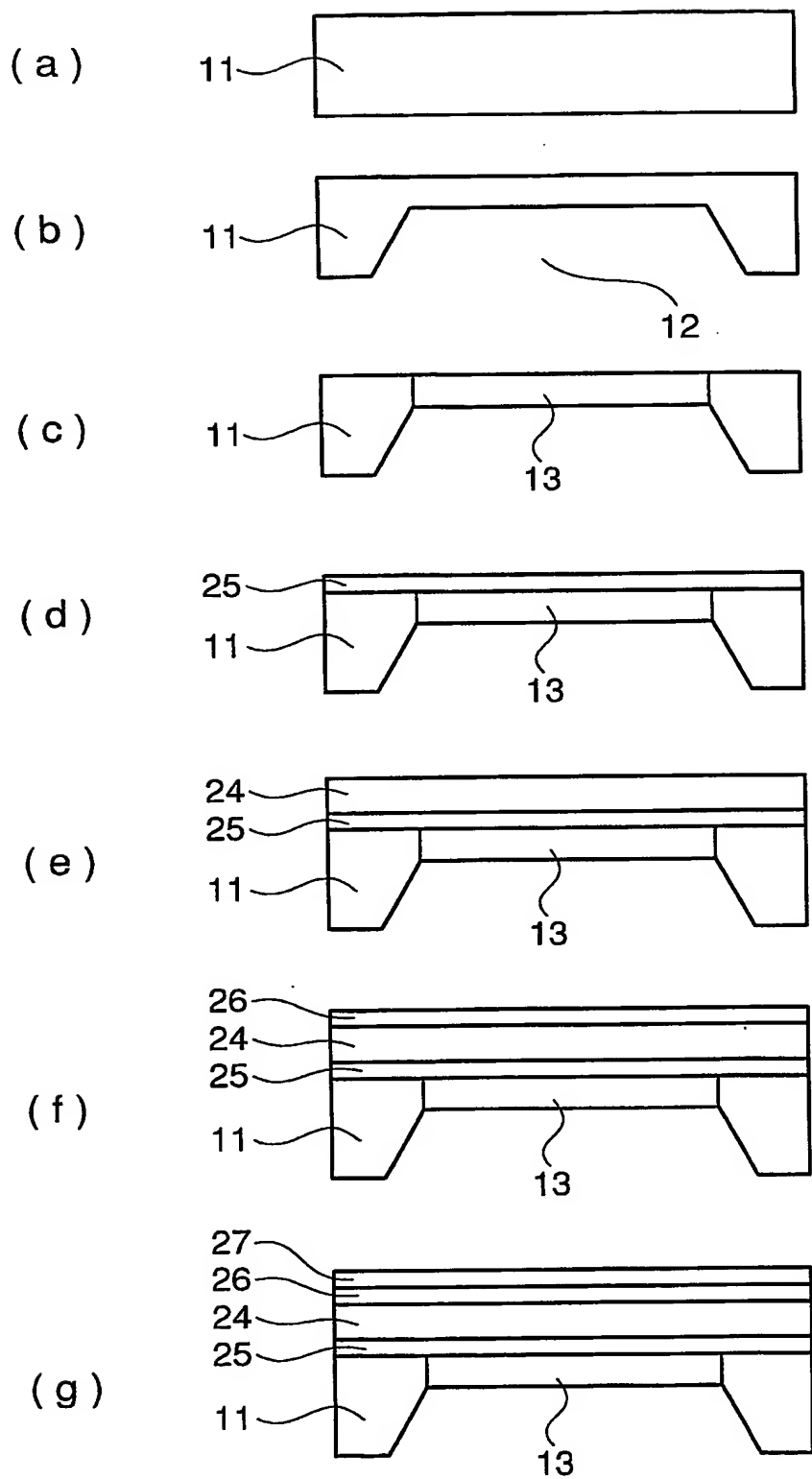
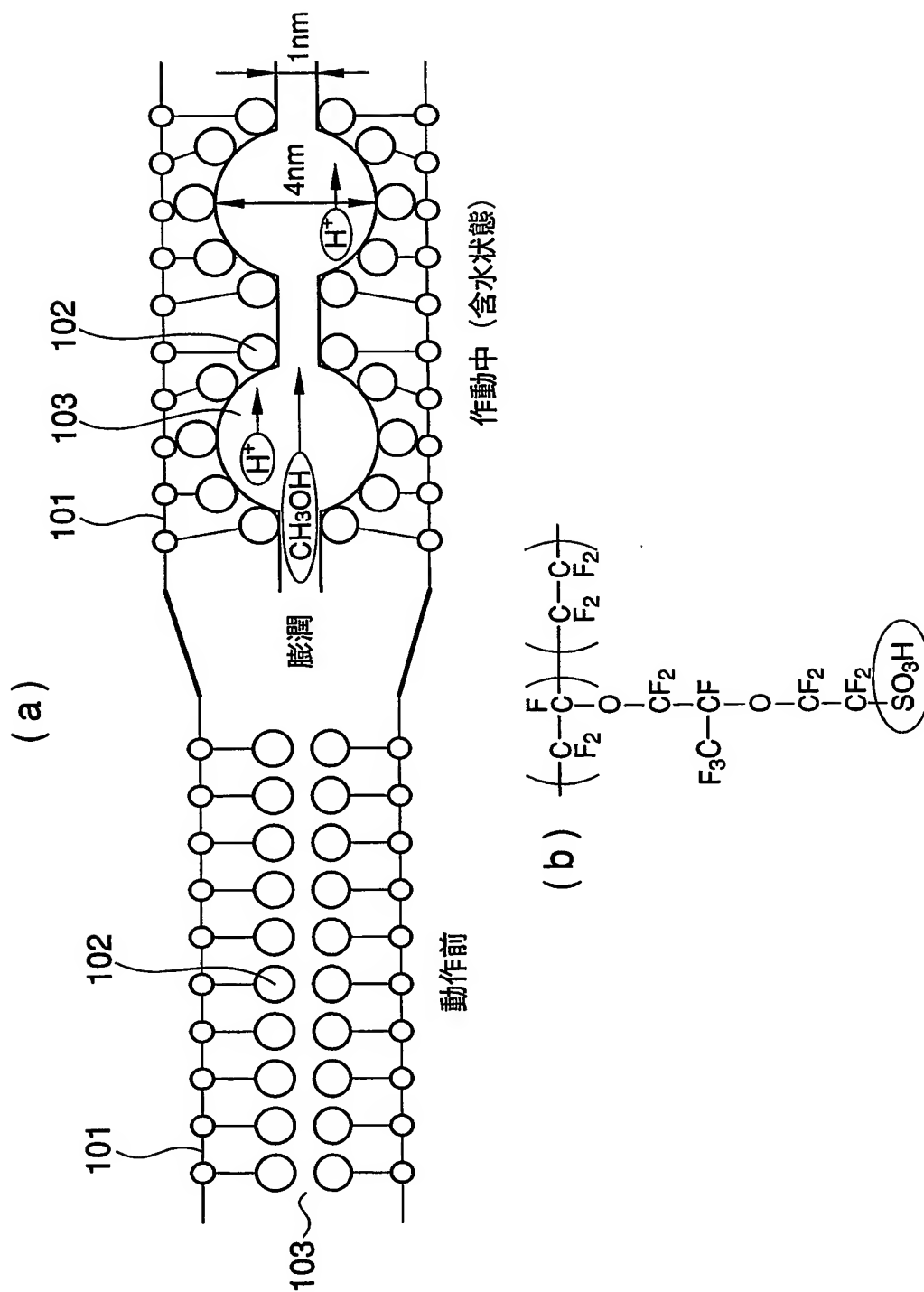


図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, WIPO (IPDL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microporous and Mesoporous Maerials Vol.52, 2002, pages 29 to 37	1-8
A	WO 02/37506 A1 (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-42549 A (Canon Inc.), 08 February, 2002 (08.02.02), (Family: none)	1-8
A	JP 2002-42550 A (Canon Inc.), 08 February, 2002 (08.02.02), (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 December, 2004 (17.12.04)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/37357 A2 (NEAH POWER SYSTEM, INC.), 25 May, 2001 (25.05.01), & JP 2003-515236 A	1-8
P,A	JP 2004-30928 A (Daimler Chrysler), 29 January, 2004 (29.01.04), Full text & US 2003-232250 A1	1-8
P,A	JP 2004-2114 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text (Family: none)	1-8
P,A	JP 2003-263999 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 19 September, 2003 (19.09.03), Par Nos. [0148] to [0156], [0171] to [0174]; Figs. 1 to 5, 14 to 17 (Family: none)	1-8
P,A	JP 2004-178859 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), (Family: none)	1-8
P,A	JP 2004-34228 A (Japan Science and Technology Corp.), 05 February, 2004 (05.02.04), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01B1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, WIPO (IPDL)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Microporous and Mesoporous Maerials Vol.52, 2002, p.29-37	1-8
A	WO 02/37506 A1 (株式会社豊田中央研究所) 2002.05.10, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-42549 A (キャノン株式会社) 2002.02.08, (ファミリー なし)	1-8
A	JP 2002-42550 A (キャノン株式会社) 2002.02.08, (ファミリー なし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2004.12.17

国際調査報告の発送日

2003.11.1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4 X

9 2 7 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/37357 A2 (NEAH POWER SYSTEM, INC.) 2001. 05. 25 & JP 2003-515236 A	1-8
P A	JP 2004-30928 A (ダイムラークライスラー) 2004. 01. 29、全文 & US 2003-232250 A1	1-8
P A	JP 2004-2114 A (三菱化学株式会社) 2004. 01. 08、全文 (ファミリーなし)	1-8
P A	JP 2003-263999 A (株式会社豊田中央研究所) 2003. 09. 19、 【0148】～【0156】、【0171】～【0174】、図1～図5、 図14～17 (ファミリーなし)	1-8
P A	JP 2004-178859 A (アイシン精機株式会社) 2004. 06. 24 (ファミリーなし)	1-8
P A	JP 2004-34228 A (科学技術振興事業団) 2004. 02. 05 (ファミリーなし)	1-8